

優先権証明書補完



特許庁長官 特許出願日
昭和48年8月10日

特許庁長官
(200071)

特許願 (特許法第1条第1項の発明による特許出願)

昭和48年8月23日

特許庁長官 特許出願

発明の名称

ヒドロキシル末端のジエンポリマーの製造法

特許請求の範囲に記載された発明の数 2

発明者

住所 アメリカ合衆国ペンシルベニア州、ダレン、ミルズ、サウス、アイビー、レーン、108

氏名 ペトリック、ウォルター、ライアン

特許出願人

住所 アメリカ合衆国カリフォルニア州、ロス、アンジェルス、デューズ、サウス、フラワー、ストリート、515、762、777

名称 アトランティック、リブファイールド、カンパニー

代表者 ボール、エー、マツキム

国 籍 アメリカ合衆国



代理人 (郵便番号 100)
東京都千代田区丸の内三丁目2番3号

(電話東京(211)2321大代次)

4230 弁理士 猪 股 清
(ほか 2名)

48-071236

明 細 書

発明の名称

ヒドロキシル末端のジエンポリマーの製造法

特許請求の範囲

1. 共役ジエンを過酸化水素水溶液と反応させて、低分子量でヒドロキシル末端の共役ジエンポリマーを製造することからなり、該反応を水-飽和脂肪族アルコールの反応媒質中で多相条件下で行なうことを特徴とする、低分子量でヒドロキシル末端の共役ジエンポリマーの製造法。

2. 下記の工程A~Dからなることを特徴とする、低分子量でヒドロキシル末端の共役ジエンポリマーの製造法。

A. 共役ジエンモノマーと過酸化水素水溶液とを水-飽和脂肪族アルコールの反応媒質中で多相条件下で反応させること、

B. 生成したポリマーを水-アルコールの反応媒質から分離させること、

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 50-18582

④ 公開日 昭50.(1975) 2 27

② 特願昭 48-71236

② 出願日 昭48.(1973) 6. 23

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

⑤ 日本分類

7342 45

6779 45

7342 45

6779 45

6779 45

7009 45

6779 45

6779 45

7215 45

7215 45

260B114

260B122.2

260C112

260C121.2

260C311

260C162.1

260C171

260C121

260A13

260A273.1

C. そのポリマーを水洗して残留アルコールを除去すること、及び

D. その水-アルコール混合物を蒸留してアルコールと水との共沸混合物を回収すること。

発明の詳細な説明

本発明は共役ジエンから、ヒドロキシルを含有する比較的分子量のポリマーを製造する方法に関する。より詳しくは、本発明は上記のヒドロキシル含有ポリマーを過酸化水素の触媒作用によって製造することに関する。この反応系で作られたポリマー生成物は、そのヒドロキシル含有ポリマーとイソシアナートとを反応させることによつてポリウレタンを製造するのに特に適している。

ポリウレタンを製造する際には、イソシアナートをグリコール、トリオール、ヒドロキシル末端ポリエステル、及びその他のポリオールのような種々のポリヒドロキシル含有物質と反応させることができる。ポリオールの内ブタジエンのような共役ジエンのヒドロキシル含有ポリマーが用い

BEST AVAILABLE COPY

られており、これらのポリオールとしてはジオールまたは長鎖グリコールがあるが、そのポリオールが平均分子を基準にして少なくとも2個の水酸基を含有している時に特別の利益がある。

米国特許第3,673,168号及び英国特許第957,788号明細書には、ジエン及び過酸化水素の両方が可溶である有機液体を反応媒質として用いて単相反応系中で過酸化水素触媒作用によりジエンからポリマーを製造することが記載されている。飽和脂肪族アルコールは比較的安価であり、また実質的に無水である時にはジエン及び過酸化水素用の良好な溶媒であるので、ジエンと過酸化水素とを一相重合させるのにより望ましい共通の溶媒である。しかしながら、上記の一相重合法において溶媒—希釈剤としてアルコールを用いる時には、そのアルコールは過酸化水素水溶液からの水及び残留アルコールを除去するためのポリマーの重合後水洗からの水で希釈され、その結果、新しいモノマー及び過酸化水素を加える時に一相反応媒質とはならないので、そのアルコールを

に単に部分的に混和できるアルコールもその反応系に用いることが発見された。明らかなように、重合を首尾よく接触促進するのに十分な過酸化水素がそのモノマー相中に存在する。

それ故に本発明に従つて、共役ジエンを過酸化水素水溶液と反応させて、低分子量でヒドロキシル末端の共役ジエンポリマーを製造する方法であつて、該反応を水—飽和脂肪族アルコールの反応媒質中で多相条件で行なう製造法が提供される。

更にまた、本発明は、モノマー、過酸化水素触媒、並びに水及び部分的にまたは完全に水と混和できる飽和脂肪族アルコールの反応媒質を含有する反応系を用いて、これらの成分が複数液体相として存在する系を作ることによりシオレフィン性不飽和共役モノマーからヒドロキシル含有ポリマーを作る方法に関する。この方法は極めて満足な特性を持つポリマーを良好な収率で生じ、更にその結果は単相反応系を形成する必要なしで達成できるので有益な方法である。更に、その水—アルコールの反応媒質を蒸留してその共沸蒸留物を直

接次の重合に用いることができないことは早くから認識されていた。従つて、そのアルコールを再使用することが望ましい時には、新たな新しいモノマー及び過酸化水素をそのアルコールに加える時に二相とならないようにするのに十分な量の水を除去しなければならない。しかしながら、そのアルコールを経済的に実施可能な方法即ち蒸留だけによつて必要な程度に濃縮することができない。なぜなら、最低沸点共沸混合物からのアルコールと水とは水が多すぎて一相のモノマー—過酸化水素—アルコール系を作ることができないからである。それで、他の点では適しているアルコールを米国特許第3,673,168号明細書に記載されている一相法に有効に用いることはできない。

共役ジエン単独またはその他のモノマーとの重合を、重合中にその系に複数の相が存在するか或いは発生するという事実にもかかわらず、水性アルコールの反応媒質中で過酸化水素触媒により首尾よく行ないうることが今や発見された。更に、水に完全に混和できるアルコールばかりでなく水

接次の重合に再使用することができる。その生成物は反応性の末端水酸基を持つ低分子量の常態で液体のポリマーであり、そのポリマーをシイソシアナート、二塩基酸及び二価ハロゲン化物のような種々の鎖伸長剤で鎖伸長させかつ架橋させることができ、それによりエラストマー及びフォームのような有用な製品に変換させることができる。

上記したように、本発明の重合系で用いられる触媒は過酸化水素である。無水過酸化水素は触媒性であるので、その触媒を、例えば少なくとも10%の水を含有する過酸化水素水溶液として加えることが好ましい。一般的には、上記の溶液は80〜70重量%の過酸化水素を含有し、本発明で用いるには約60%の溶液が好ましい。その反応系中の触媒量はポリマー収率、反応時間、及びポリマー特性に関して所望の触媒効果を与えるのに十分な量である。しばしば過酸化水素の量は全モノマー成分を基準にして少なくとも0.5重量%である。一般的には、過酸化水素の使用量はモノマーを基準にして20重量%を著るしく超えることはなく、好

BEST AVAILABLE COPY

特開昭50-18582(3)

ましくは1〜12重量多である。過酸化水素のこれらの量は、重合の開始時の非水性または無水基準で記載したものである。

この反応媒質は、その反応条件で水と部分的にまたは完全に混和性である1種またはそれ以上の飽和脂肪族アルコールと水との混合物からなる。この方法で用いるための特定のアルコールの選定は、中でも、重合される特定のモノマー並びに重合及びその後のアルコール回収操作を行なう温度及び圧力によって決まる。通常は、水と高アルコール濃度で共沸混合物を作り、その結果その水-アルコール共沸混合物を次の重合で用いても不当に多量の水を重合系に導入しないアルコールを選定することが好ましい。好ましいアルコールは、実質的に水と混和性の飽和脂肪族炭化水素アルコール、即ち1〜4個の炭素原子を持つアルコールである。この種類にはメタノール、エタノール、n-プロパノール、第2ブチルアルコール、及び第3ブチルアルコールが含まれる。イソプロパノールはモノマー用の希釈剤として十分に作用しか

つイソプロパノール88重量多と水は重量多との共沸濃度で容易に留出するので、特に適当なアルコールであることが分つた。その反応方法において2種またはそれ以上のアルコールの混合物も用いる。それで、しばしば低級アルコールの混合物である工業等級アルコールを本発明に通しているといえる。

存在するアルコール-水反応媒質の量は臨界的ではなく、広範囲にわたって変りうる。一般的には、存在する反応媒質の量を、必要熱量を最少にしかつ触媒効率を増大させるように最少に保つことが望ましい。反応媒質中に存在する水はアルコール-水混合物及び過酸化水素水溶液からくるので、存在する水の量は、一般的には、本発明の方法で用いられる特定のアルコール並びに過酸化水素水溶液の量及び濃度によって求められる。アルコール及び触媒量を適当に選定することは、水の含量を最少に保つのに有益である。全てのアルコールを再循環させるために回収することが望ましいので、アルコール-水反応媒質中のアルコール

濃度がアルコール回収工程で広く用いられている条件における共沸濃度よりも小さいような相対量のアルコール及び水を用いてこの方法を操作することが一般に好ましい。反応媒質のアルコール含量は望ましくはアルコール-水反応媒質の約60〜80重量多、好ましくは約70〜80重量多である。

上記の濃度は別として、過度に多量のアルコール-水反応媒質を用いると、反応器、生成物分離装置、及びその他の装置が大きくなる点で不必要に費用がかかることになる。初期モノマー合計量を基準にして約200重量多よりも多量のアルコール-水反応媒質を用いることはほとんど理由がない。

本発明の重合は、100℃を超える温度、好ましくは少なくとも約105℃で行なう。一般的には、反応温度は実質的に約200℃を超えず、約110〜150℃の温度が好ましい。その反応温度、圧力、モノマー、触媒、及び反応媒質は、その反応が本質的に液相にあり、重合の大部分の間少なくとも2つの液相があり、反応混合物の各成分が種々の

相中に分布しているようなものである。

本発明の重合中に複数の液相間に適当な接触が起るように、それらを撹拌することによるようにして混合状態に維持する。その撹拌は特に激しいものである必要はなく、反応中に液相の不安定な分散または混合を作るのに役立つだけでよい。何れにしても、触媒、モノマー、及びアルコール-水反応媒質の間には所望の重合を促進するのに十分な接触がある。この反応系は安定なエマルジョンではなく、それで放置した時に、水性触媒相と分離している別の液相は界面温度で、大部分は、下相である。

比較的低分子量のポリマーを得るために、本発明方法の反応を本質的に分子酸素の不存在下で行ない、従つて存在する過酸化水素またはその他の任意の成分から分子酸素を作る物質をあまり使用しないようにする。従つて、その反応を、例えば、鉄塩のような重金屬塩の本質的に不存在下で行なう。

本発明の方法で作られたポリマーの水酸基は通

特開第50-18582(4)

常は主としてポリマーの主炭化水素鎖のアルリル末端位置にある。少数の水酸基はポリマーの主炭化水素鎖に沿って内部的に置換されているかもしれないが、これらの水酸基の大部分はアルリル位置にありかつポリマーの側鎖の末端炭素原子に結合していると思われる。通常、ポリマー分子当たり平均で少なくとも20個の水酸基が存在し、有益にはポリマー分子当たり少なくとも21乃至3個またはそれ以上、好ましくは2.1~2.8個のヒドロキシルがある。上記したように、シエンポリマーは主炭化水素鎖中に多数の不飽和を持っており、多数のシエンモノマーは1;4-型付加重合によって生成物中に組み入れられる。しばしばそのポリマーは40~70%、好ましくは50~65%のトランス-1,4-不飽和;10~30%、好ましくは15~25%のシス-1,4-不飽和;及び10~35%、好ましくは15~25%の垂下1,2-ビニル不飽和を持つ。

本発明の方法で作られた生成物は、しばしば400~25,000、好ましくは900~10,000の

2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンである。このシエンは、本発明の反応に用いられるモノマーの25~100重量%、好ましくは少なくとも50重量%である。

モノオレフィン性不飽和モノマーを本発明で作られたポリマー生成物中に組み入れてもよく、その場合にこれらのモノマーは架橋場所を提供する成分でありうる。使用しうるモノマーとしては2または3乃至10または12個の炭素原子を持つモノオレフィン性物質、例えばスチレン、ビニルトルエン、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エステル、塩化ビニル、塩化ビニリデン等がある。アクリロニトリル、アクリル酸、シアニ化ビニリデン、及びアクリルアミドは架橋に適した場所を持つ低分子量でヒドロキシ末端のシエン中間体コポリマーを作る。了解されるように、使用できるオレフィン性モノマーとしては、ハロゲン、炭化水素、シアノ、カルボキシルまたはアミド含有基で置換されたエチレンであると考えられるものがある。好ましくはそのモノマーは

数平均分子量を持つ。この分子量は、例えば凝固点降下法、沸点上昇法または浸透圧法によつて求めることができる。そのポリマーの粘度は、20°Cで5~20,000ポイズ、好ましくは15~5,000ポイズである。このポリマーは、各々の分子について比較的狭い分子量分布を持つことを特徴とする。また、そのポリマーは、しばしば上記範囲より上の分子量を持つ分子が実質的に存在しないことを示す。

ポリマーを作るのに用いられる共役シエンとしては、4~約12個の炭素原子を持つジオレフィン性不飽和の非置換、2-置換または2,3-置換の1,3-シエンがある。そのシエンは好ましくは脂肪族であり、6個までの炭素原子を持ち、また2-及び(または)3-位の置換基は水素、アルキル、一般的には例えば1~4個の炭素原子を持つ低級アルキル、アリール、ハロゲン、特に塩素、ニトロ、ニトリルでありうる。用いられる代表的なシエンは、1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、2-シアノ-1,3-ブタジエン、

本質的に水溶性である。用いられるモノオレフィン性モノマーの選定及び量はしばしばポリマーに所望の特性に基いて決定される。一般的にはポリマー中のモノオレフィン性モノマーの量は全付加ポリマーの0~75重量%、好ましくは1~50重量%、または更には10~40重量%であり、シエンはモノマーの本質的に残基である。

本発明はホモポリマー及び単一のシエンと単一のモノオレフィン性モノマーとからなるコポリマーの外に、複数のシエンとモノオレフィン性モノマーとの組合せからポリマーを作るのにも用いられる。例えば、ブタジエンとイソプレンとスチレンとの混合物を重合させて低分子量のヒドロキシル含有インターポリマーを作ることができる。シエンとモノオレフィン性モノマーとの種々の組合せを共重合させて、エラストマーを作るのに用いられるヒドロキシル含有コポリマーまたはインターポリマーを作ることできる。

本発明の一実施態様に従つて、共役シエン及び所望により1種またはそれ以上のエチレン性不飽

和モノマーを含むモノマー成分、過酸化水素触媒（水溶液）及びアルコール（単独または水と共に）を攪拌反応器に装入する。その反応混合物は2つの液相を含有しており、一般的にその上相はモノマー—アルコールであり、その下相は本質的に過酸化水素—水相である。その反応器に窒素を充満させ、密封し、反応温度に加熱し、所望程度の重合が起るまで反応高度に維持する。重合中の圧力は反応物を液体状態に維持するのに十分なのであり、一般に7〜28.1 $\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{グーヴ}$ (100〜400 psi) である。しばしばその自己発生圧が所望の結果を達成するのに十分である。その反応が完了した時に、反応器内容物を冷却し、反応器から取り出す。未反応モノマーを反応混合物から取り出し、またポリマーをデカンテーション、分別またはその他の適当な任意の手段によつて反応媒質から分離する（ポリマーは反応媒質に実質的に不溶性である）。そのポリマーを水洗して残留アルコール及び過酸化水素を除去し、実質的に純粋な液状ポリマーとして回収する。アルコール

含有反応媒質を次いで蒸留して、最低沸点アルコール—水共沸混合物として出てくるアルコールを回収する。イソプロパノールの場合には、その共沸混合物はイソプロパノール88%と水12%とを含有している。その共沸アルコール—水混合物は実質的に過酸化水素及びその他の不純物を含まず、それで更に精製する必要なしで次の重合に用いられる。

本発明の方法を下記の例によつて更に説明する。部及びものは特にことわらないかぎり重量を基準とするものである。

例 I

窒素でフランシニ処理した攪拌反応器に55.6重量部のブタジエン—1, 3; イソプロパノール88重量%と水12重量%とを含有している一定沸点混合物38.8重量部; 及び60%過酸化水素水溶液5.6重量部を装入する。2つの液相が認められ、その上相は本質的にブタジエンとイソプロパノールであり、その下相は本質的に過酸化水素—水相である。その反応器の内容物を、その分離している各

液相を混合するために連続的に攪拌しながら118℃に30分間加熱し、攪拌しながらこの温度に2時間保つてその重合反応を完了させる。重合中の最大圧は23.8 $\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{グーヴ}$ (340 psi) である。その反応器の内容物を冷却し、その反応生成物を反応器から取り出す。未反応モノマーを反応生成物から取り除き、その生成物を水洗して残留イソプロパノール及び未反応過酸化水素を除去する。この生成物を乾燥して、30℃で60ボイズの粘度及び1g当り0.75ミリ当量の水酸基価を持つ実質的に純粋な液状ポリマーを得る。

例 II

ブタジエンの代りにブタジエンとステレンとの70/30重量%混合物を用いた以外は例Iの方法を繰り返す。生成ポリマーは178ボイズの粘度及び1g当り0.67ミリ当量の水酸基価を持つ液体である。

添 附 書 類 の 目 録

(1) 明 細 書	1通
(2) 特 許 願 書	1通
(3) 委任状およびその訳文	各1通
(4) 優先権証明書およびその訳文	各1通 追て補正

前記以外の発明者、特許出願人または代理人

代 理 人 (郵便番号 100)

東京都千代田区丸の内三丁目2番3号

3202 弁 理 士 佐 藤 勇 吉

同 所

6707 同 小 野 寺 捷 洋

同 所

同

(訳 文)
ドイ ツ 連 邦 共 和 国
証 明 書

アメリカ合衆国カリフォルニア州、ロス、アンジェルス
のアトランティック、リッテフィールド、カンパニー

はドイツ特許庁に対し、

「ヒドロキシル末端のジエンポリマーの製造法」
の発明について 1973 年 5 月 10 日特許出願を
した。

添附書類はこの特許出願の原本と一致する謄本で
ある。

ミュンヘンにて 1973 年 7 月 5 日
ドイツ特許庁長官 代理 (署名)
(以下省略)

出願番号 P2325677.3

以上訳文に相違ありません。

弁理士 緒 股

BEST AVAILABLE COPY